

JP2002275458

Publication Title:

PHOTOCHROMIC AMORPHOUS MATERIAL AND HIGH DENSITY OPTICAL RECORDING MEDIUM

Abstract:

Abstract of JP2002275458

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a photochromic amorphous material having excellent sensitivity of a photochromic reaction even in the case where the material is solidified, and an optical recording medium having high density and high sensitivity using the material. **SOLUTION:** The high density optical recording medium is obtained by applying a photochromic amorphous material on a rotary base board in a thin layer state and converting the applied material to a solid phase. The photo amorphous material is tris(4-[3,3,4,4,5,5-hexafluoro-2-(2-methylbenzo[b]thiophen-3-yl)cyclopenten-1-enyl]-3,5-dimethylthiophen-2-yl)phenyl)amine. The amine has the following structure: triphenylamine 1 is placed at the center; three diheteroarylethane compounds 2 are linked on it; and the hetero-5-membered ring is a thiophene ring.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

Courtesy of <http://v3.espacenet.com>

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-275458

(P2002-275458A)

(43)公開日 平成14年9月25日(2002.9.25)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームト [*] (参考)
C 0 9 K 9/02		C 0 9 K 9/02	B 2 H 1 2 3
G 0 3 C 1/73	5 0 3	C 0 3 C 1/73	5 0 3 5 D 0 2 9
G 1 1 B 7/24	5 1 6	G 1 1 B 7/24	5 1 6

審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 7 頁)

(21)出願番号 特願2001-80604(P2001-80604)

(22)出願日 平成13年3月21日(2001.3.21)

(71)出願人 591063549

福岡県

福岡県福岡市博多区東公園7番7号

(72)発明者 泊 有佐

福岡県大野城市曙町1丁目3番地14-444号

(72)発明者 阪本 尚孝

福岡県大野城市白木原1丁目15-15-503

(72)発明者 藤田 祐史

福岡県福岡市東区原田1丁目4番地21-332号

(74)代理人 100081824

弁理士 戸島 省四郎

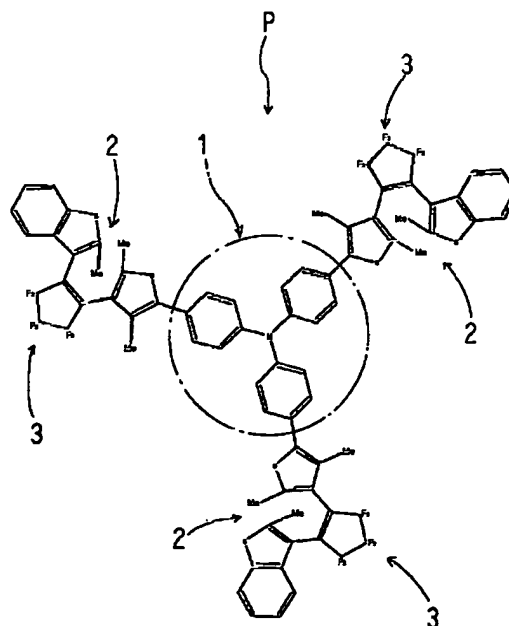
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 フォトクロミックアモルファス材料及び高密度光記録媒体

(57)【要約】

【課題】 固形化されてもフォトクロミック反応の感度が優れたフォトクロミックアモルファス材料及びこれを利用した高密度高感度の光記録媒体を提供する。

【解決手段】 トリフェニルアミン1を中心部として3つのジヘテロアリールエテン系化合物2を結合し、そのヘテロ5員環をチオフェン環とするトリス-(4-{4-[3,3,4,4,5,5-ヘキサフルオロ-2-(2-メチル-ベンゾ[b]チオフェン-3-イル)-シクロペンテン-1-エンイル]-3,5-ジメチルチオフェン-2-イル}-フェニル)-アミンであるフォトクロミックアモルファス材料を回転基板の上に薄膜状に固相化した高密度光記録媒体。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 トリフェニルアミンにジヘテロアリールエテン系化合物を結合させたフォトクロミックアモルファス材料。

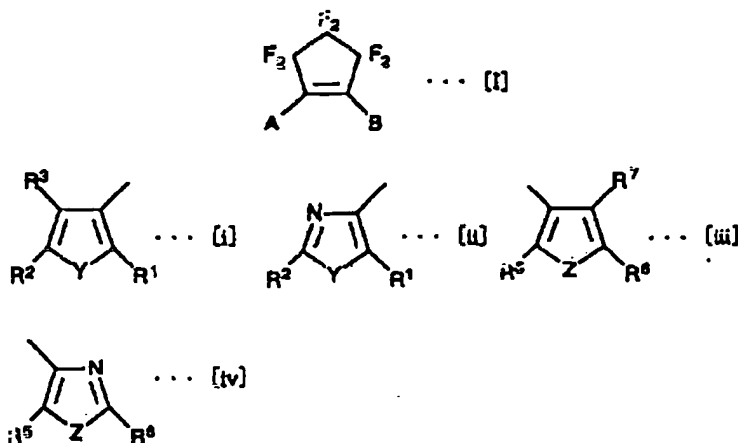
【請求項2】 トリフェニルアミンを中心部としてこれに3つのジヘテロアリールエテン系化合物を結合させた請求項1記載のフォトクロミックアモルファス材料。

【請求項3】 ジヘテロアリールエテン系化合物のヘテ

ロ5員環がピロール環、チオフェン環、チアゾール環、オキサゾール環、セレンフェン環のいずれかである請求項1又は2記載のフォトクロミックアモルファス材料。

【請求項4】 ジヘテロアリールエテン系化合物が下記化1の一般式〔1〕で表される請求項1～3何れかに記載のフォトクロミックアモルファス材料。

【化1】



一般式〔1〕において、Aは置換基〔i〕または〔ii〕（置換基〔i〕および〔ii〕においてR¹はアルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、トリフルオロメチル基、シアノ基または置換されていてもよいアリール基を表わしR²およびR³はそれぞれ独立して水素原子、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、トリフルオロメチル基、シアノ基または置換されていてもよいアリール基を表わすか、またはR²とR³とは互いに連結して置換されていてもよい炭素環もしくは置換されてもよい複素環を形成してもよい。Yは、-O-、-S-または-NR⁴-（R⁴は水素原子、置換されてもよいアルキル基、置換されてもよいアリール基または置換されてもよいシクロアルキル基を表わす）を表し、Bは置換基〔iii〕または〔iv〕（置換基〔iii〕および〔iv〕においてR⁵はアルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、トリフルオロメチル基を表し、R⁶およびR⁷はそれぞれ独立して水素原子、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、トリフルオロメチル基、シアノ基または置換されていてもよいアリール基を表わすか、またはR⁶とR⁷とが互いに連結して置換されてもよい炭素環もしくは置換されてもよい複素環を形成してもよい。Zは-O-、-S-または-NR⁴-（R⁴は水素原子、置換されてもよいアルキル基、置換されてもよいアリール基または置換されてもよいシクロアルキル基を表わす）を表わす。

【請求項5】 請求項1～4何れか記載のフォトクロミックアモルファス材料を固相化させたものを記録基板とする高密度光記録媒体。

【請求項6】 フォトクロミックアモルファス材料がトリス-（4-（4-〔3, 3, 4, 4, 5, 5-ヘキサフルオロ-2-（2-メチル-ベンゾ〔b〕チオフェン-3-イル）-シクロペンテン-1-エンイル〕-3, 5-ジメチル-チオフェン-2-イル）-フェニル）-アミンである請求項5記載の高密度光記録媒体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、光に対する反応性の良好な結晶性を持たないフォトクロミックアモルファス材料及びこれを利用した高密度光記録媒体に関する。

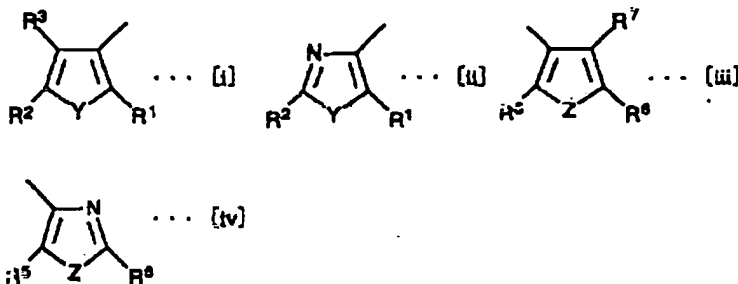
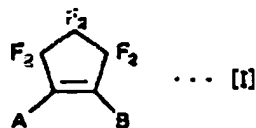
【0002】

【従来の技術】フォトクロミック材料とは、光の作用により色の異なる2つの異性体を可逆的に生成する分子または分子集合体を含む材料を言う。これまでのフォトクロミック分子、分子集合体は、いずれも媒体に溶解した状態（分子分散された状態）でしか機能を発現できないため、固相状態で使用する場合は、高分子に分散する必要があった。高分子に分散した場合、媒体の剛直性のためフォトクロミック反応性が減少する、溶解性が制限されるため分散濃度を上げ大きな物性変化を光誘起することが困難である、副反応が起こりやすいなどの欠点があ

った。これらの欠点を克服するには、バルクアモルファス状態においてもフォトクロミック反応する分子を開発することが必須である。しかし、これまで開発されてきたフォトクロミック分子はいずれもアモルファス状態が不安定で長期保存すると結晶化する欠点があり、光記録、光スイッチなどのオプトエレクトロニクス材料として用いるのは困難であった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、このような事情に鑑みなされたものであって、その課題は従来のこれらの問題点を解消し、フォトクロミック反応の感度が優れ、固相状態でもその感度を低下させずに使用できるフォトクロミックアモルファス材料を提供することにある。及びこれを使用することで従来の光ディスクの大概100倍程の高密度の光記録媒体を提供することにある。



一般式 [1] において、Aは置換基 [i] または [ii] (置換基 [i] および [ii] において R¹ はアルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、トリフルオロメチル基、シアノ基または置換されていてもよいアリール基を表わし R² および R³ はそれぞれ独立して水素原子、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、トリフルオロメチル基、シアノ基または置換されていてもよいアリール基を表わすか、または R² と R³ とは互いに連結して置換されていてもよい炭素環もしくは置換されてもよい複素環を形成してもよい。Yは、-O-、-S-または -NR⁴- (R⁴ は水素原子、置換されてもよいアルキル基、置換されてもよいアリール基または置換されてもよいシクロアルキル基を表わす) を表し、Bは置換基 [iii] または [iv] (置換基 [iii] および [iv] において R⁵ はアルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、トリフルオロメチル基を表し、R⁶ および R⁷ はそれぞれ独立して水素原子、アルキル基、アル

【0004】

【課題を解決するための手段】かかる課題を解決した本発明の構成は、

- 1) トリフェニルアミンにジヘテロアリールエテン系化合物を結合させたフォトクロミックアモルファス材料
- 2) トリフェニルアミンを中心部としてこれに3つのジヘテロアリールエテン系化合物を結合させた前記1)記載のフォトクロミックアモルファス材料
- 3) ジヘテロアリールエテン系化合物のヘテロ5員環がピロール環、チオフェン環、チアゾール環、オキサゾール環、セレンフェン環のいずれかである前記1)又は2)記載のフォトクロミックアモルファス材料
- 4) ジヘテロアリールエテン系化合物が下記化2の一般式 [1] で表される前記1)～3) 何れかに記載のフォトクロミックアモルファス材料

【化2】

コキシ基、ハロゲン原子、トリフルオロメチル基、シアノ基または置換されていてもよいアリール基を表わすか、または R⁶ と R⁷ とが互いに連結して置換されてもよい炭素環もしくは置換されてもよい複素環を形成してもよい。Zは-O-、-S-または -NR⁴- (R⁴ は水素原子、置換されてもよいアルキル基、置換されてもよいアリール基または置換されてもよいシクロアルキル基を表わす) を表わす。

- 5) 前記1)～4) 何れか記載のフォトクロミックアモルファス材料を固相化させたものを記録基板とする高密度光記録媒体

- 6) フォトクロミックアモルファス材料がトリス-(4-{4-[3, 3, 4, 4, 5, 5-ヘキサフルオロ-2-(2-メチルベンゾ[b]チオフェン-3-イル)-シクロペンテン-1-エンイル]-3, 5-ジメチルチオフェン-2-イル}-フェニル)-アミンである前記5) 記載の高密度光記録媒体である。

【0005】

【発明の実施の形態】本発明者は、ジヘテロアリアルエテンのフォトクロミック反応を維持したままアモルファス材料を得るために、数々の置換位置、置換基を検討した結果、トリフェニルアミンを中心部に持つジヘテロアリアルエテン系化合物が有効であることを見だし本発明に達した。すなわち本発明要部は、分子構造の中心にトリフェニルアミンをもち、その連結部位にジヘテロアリアルエテン系化合物をもつフォトクロミックアモルファス材料にある。ジヘテロアリアルエテン化合物はトリフェニルアミンに対し1〜3個結合できる。より好ましくはジヘテロアリアルエテン化合物が3つもち、該ヘテロ5員環がピロール環、チオフェン環、チアゾール環、オキサゾール環、セレンフェン環のいずれかであり、さらに好ましくは、該ジヘテロアリアルエテン系化合物が前記一般式〔1〕で表される前述のフォトクロミックアモルファス材料にある。以下に本発明を詳しく説明する。本発明は、トリフェニルアミンを中心部に持つジヘテロアリアルエテン系化合物のフォトクロミックアモルファス材料が、光応答により効率の良いフォトクロミック反応することを見出したものである。このような効果を与えるフォトクロミックアモルファス材料として好ましいものは、ヘテロ5員環がピロール環、チオフェン環、チアゾール環、オキサゾール環、セレンフェン環のいずれかであるものであり、トリフェニルアミンを中心部に持つジヘテロアリアルエテン系化合物が少なくとも3つ含む分子構造が挙げられる。以上の分子は、アモルファスガラスを形成し、また光応答の高効率を示す。次に本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明は、その要旨を越えない限りこれら実施例に限定されるものではない。

【0006】

【実施例】以下、本発明の好ましい実施例を説明する。本実施例のフォトクロミックアモルファス材料は、トリフェニルアミンを中心部としてこれに3つのジヘテロアリアルエテン系化合物を結合し、ヘテロ5員環がチオフェン環である例である。その化学式を図中1、2に示している。

【0007】図1は、実施例の特定波長の光を照射して開環した状態の化学式を示す説明図である。図2は、実施例の可視光照射で閉環した状態の化学式を示す説明図である。図中、Pは実施例のフォトクロミックアモルファス材料である。1はそのトリフェニルアミン、2はジヘテロアリアルエテン系化合物、3はチオフェン環であるヘテロ5員環である。

【0008】A：製造方法

以下(1)、～(13)の行程で実施例のフォトクロミックアモルファス材料Pを製造する。

(1) アルゴン置換したフラスコに、1-ベンゾチオフェン20g(149mmol)、エーテル100mlを

入れ、-60℃まで冷却する。n-ブチルリチウム100ml(160mmol)を滴下後、室温で3時間攪拌する。-60℃まで冷却後、ヨウ化メチルを滴下し、徐々に温度を上げながら終夜攪拌する。水を加えた後、エーテルで抽出する。エーテル層を水で洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥し、カラムクロマトグラフィにより精製する。

(2) MMR(核磁気共鳴以下同様)により2-メチル-1-ベンゾチオフェンの生成を確認する。収量 21.5g(145mmol)、収率 97%程となる。

【0009】(3) 水酢酸150ml、水60ml、濃硫酸15mlからなる混合液に2-メチル-1-ベンゾチオフェン9.0g(61mmol)、オルト過ヨウ素酸2.3g(10mmol)、ヨウ素7.6g(30mmol)を加え、70℃で終夜攪拌する。水を加えた後、クロロホルムで抽出する。クロロホルム層を水で洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥し、カラムクロマトグラフィにより精製する。

(4) NMRにより2-メチル-3-ヨードベンゾ[b]チオフェンの生成を確認する。収量 14.0g(51mmol)、収率 83%程である。

【0010】(5) フラスコに2-メチル-3-ヨードベンゾ[b]チオフェン784mg(2.51mmol)を入れてアルゴン置換する。テトラヒドロフラン(THF)100mlを加えて-60℃まで冷却し、n-ブチルリチウム2.5ml(4.0mmol)を滴下する。-60℃で保持して1時間攪拌後、1, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5-オクタフルオロシクロ-1-ペンテン1.7ml(12.6mmol)を加える。徐々に温度を上げながら終夜攪拌した後、エーテルで抽出し、水で洗浄する。エーテル層を無水硫酸マグネシウムで乾燥し、カラムクロマトグラフィにより精製する。

(6) NMRにより2-メチル-3-(ペルフルオロシクロペンテン-1-イル)ベンゾ[b]チオフェンの生成を確認する。収量 663mg(1.95mmol)、収率 78%程である。

【0011】(7) アルゴン置換したフラスコに3-メチルチオフェン25g(260mmol)、エーテル200ml、テトラメチルエチレンジアミン(TEMED)を入れ、-60℃まで冷却する。これにn-ブチルリチウム175ml(290mmol)を滴下し、室温で3時間攪拌後、再度-60℃まで冷却する。ヨウ化メチル18ml(290mmol)を滴下し、ゆっくり温度を上げながら終夜攪拌する。冷水を加えた後エーテル抽出する。希塩酸、水で洗浄後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した後に減圧蒸留(58mmHg、58〜63℃)により精製する。(8) NMRにより2, 3-ジメチルチオフェンと2, 4-ジメチルチオフェンの生成が1:4であることを確認する。収率は約77%程である。

【0012】(9) 2, 5-ジメチルチオフェン 37.4 g (0.145 mol) に溶かし、アルゴン雰囲気下で水冷しながら、臭素 106.8 g (0.29 mol) を滴下する。室温で終夜攪拌後、エーテルで抽出し、無水硫酸マグネシウムで乾燥する。溶媒を減圧留去した後にヘキサンを展開溶媒とするシリカゲルクロマトグラフィーにより 2, 4-ジブromo-3, 5-ジメチルチオフェン 60.9 g を得る。収率は 67% 程度である。

(10) 2, 4-ジブromo-3, 5-ジメチルチオフェン 20 g (0.0748 mol) を無水 THF に溶解させ、 -60°C で 15% n-ブチルリチウムヘキサン溶液を滴下する。30 分間攪拌した後、トリブチルボロン酸エステル 30 ml を滴下し、終夜攪拌する。反応終了後、エーテルにより抽出後再結晶により 2-ジヒドロキシホウ素化-4ブromo-3, 5-ジメチルチオフェン 12.49 g (0.0508 mol) を得る。収率は 68.6% 程度である。

【0013】(11) 2-ジヒドロキシホウ素化-4ブromo-3, 5-ジメチルチオフェン 27.6 g (0.118 mol) を 100 ml の THF に溶かし、テトラキス(トリフェニルホスフィノ)パラジウム 1.23 g、(1.07 mmol)、トリス(4-ブromoフェニル)アミン 2.89 g、(6 mmol) を加える。さらに 20 wt% 重炭酸ナトリウム水溶液を 100 ml 加えて 5 時間加熱還流する。室温に戻し、クロロホルムで抽出後、無水硫酸マグネシウムで乾燥する。溶媒を留去後、ヘキサンを移動層としてシリカゲルクロマトグラフィーにより トリス-[4-(4-ブromo-3, 5-ジメチルチオフェン-2-イル)-フェニル]アミン 2.1 g (2.58 mmol) を得る。

(12) トリス-[4-(4-ブromo-3, 5-ジメチルチオフェン-2-イル)-フェニル]アミンの NMR を重クロロホルムを溶媒として測定すると、メチル基、フェニル基に帰属されるピークが検出される。

【0014】(13) トリス-[4-(4-ブromo-3, 5-ジメチルチオフェン-2-イル)-フェニル]アミン 400 mg (0.49 mmol) を 30 ml の THF (テトラヒドロフラン) に溶かし、アルゴン雰囲気下で -78°C に冷却した後に、1.1 ml の n-ブチルリチウムのヘキサン溶液 (1.56 mM、1.77 mmol) を滴下する。1.5 時間攪拌後、実施例 1

(5) で得られた 2-メチル-3-(ペルフルオロシクロペンテン-1-イル)ベンゾ[b]チオフェン 4.75 g (0.0136 mol) の THF 溶液を滴下する。徐々に温度を上げながら終夜攪拌する。エーテルで抽出後、水で洗浄し、エーテル層を無水硫酸マグネシウムで乾燥する。溶媒を留去後ヘキサンを展開溶媒とするシリカゲルクロマトグラフィーにより精製する。さらにヘキサンを移動層として、シリカゲルクロマトグラフィー (高速流体クロマトグラフィー) により精製する。これによ

って本実施例のフォトクロミックアモルファス材料である トリス-[4-(4-[3, 3, 4, 4, 5, 5-ヘキサフルオロ-2-(2-メチルベンゾ[b]チオフェン-3-イル)-シクロペンテン-1-エンイル]-3, 5-ジメチルチオフェン-2-イル)-フェニル]-アミン (図 1 化学式参照) を得る。収率は、20% 程度である。

【0015】B: 実施例のフォトクロミックアモルファス材料 P の物性

実施例のフォトクロミックアモルファス材料 P である トリス-[4-(4-[3, 3, 4, 4, 5, 5-ヘキサフルオロ-2-(2-メチルベンゾ[b]チオフェン-3-イル)-シクロペンテン-1-エンイル]-3, 5-ジメチルチオフェン-2-イル)-フェニル]-アミンの NMR を重クロロホルムを溶媒として測定したところ、1.89 ppm ~ 2.45 ppm にメチル基、7.05 ~ 7.73 ppm にフェニル基に帰属されるピークが検出された。また元素分析の結果、計算値 C: 60.96% N: 3.35% に対して実測値 C: 59.56% N: 0.89% H: 3.53% であった。

【0016】実施例のフォトクロミック反応を調べると、溶液中での λ_{max} は 559 nm、アモルファス薄膜での λ_{max} は 572 nm であった。そして実施例のフォトクロミックアモルファス材料 P では、354 nm 程度の波長の紫外照射によって図 1 の開環状態から図 2 の閉環状態 (青色) となり、又 450 nm 以上の波長 (可視光の波長) の光照射によって図 2 の閉環状態から図 1 の開環状態 (無色透明) に可逆的に戻る。この光反応は、本実施例のフォトクロミックアモルファス材料 P がジヘテロアリールエテン化合物が 3 つ持っていることで確実に且つ感度よくなされた。

【0017】(1) 実施例の閉環体の単離

実施例のフォトクロミックアモルファス P のヘキサン溶液 (0.3 g/1) を攪拌しながら超高压水銀ランプを光源として nm の光を照射したところ、青色に着色した。この溶液を濃縮後、ヘキサンを移動層とするシリカゲルクロマトグラフィーで分画分取することにより実施例の閉環体である化合物 (図 2 参照) を単離する。

【0018】(2) 実施例の固相化

実施例のフォトクロミックアモルファス材料 P をヘキサンに溶解し、スピンコーターにて塗布することにより膜厚 100 nm から 2000 nm の任意の厚さの無色透明なアモルファス薄膜を調製することができる。このアモルファス薄膜に可視光を照射した後、その吸収スペクトルを測定したところ、液相の実施例のフォトクロミックアモルファス材料 P と同じ λ_{max} 、559 nm に特徴的な吸収ピークが観測された。実施例のフォトクロミックアモルファス材料 P は以下のようなクエンチング法によってもアモルファス薄膜を調製することができる。石英基盤状で実施例の閉環状態のフォトクロミックアモル

ファス材料を約300℃で融解し、それを氷で急冷したところ、任意の厚さの無色透明なアモルファス薄膜を調製することができた。このフォトクロミックアモルファス材料Pの熱分析測定を行ったところ、およそ120℃付近にガラス転移に相当すると考えられる比熱の変化を観測した。すなわち実施例のフォトクロミックアモルファス材料Pは室温で安定なガラス状態を示すことが熱分析より明らかになった。融点は、292℃である。

【0019】(3) 高密度光記録媒体としての応用
回転基板の上に上記(2)の如く薄膜状に実施例の無色透明のフォトクロミックアモルファス材料を形成し、それを光記録層とすることで、高密度光記録媒体とすることができる。この高密度光記録媒体は光を遮断した空間で使用される。書き込み(記録)光源としては354nm程の波長の紫外光の光源を、消去光源としては450nm以上の可視光の光源を、再生の為の光源としては632.8nm程のHe-Neレーザー光の光源を使用する。これら光源を選択使用することで、デジタル2値情報の記録・消去及び読み込みが可能となり、高密度の光記録媒体として使用できる。この光記録媒体は固形化するのに高分子に分散させず、トリフェニルアミンのみのアモルファス化によっているため、分子レベルの大きさでの記録を可能として、従来の光ディスクの記録密度の大略100倍の数TB/inch²(テラバイト/平方

インチ)を可能にできる。

【0020】

【発明の効果】以上の様に、本発明によればトリフェニルアミンにジヘテロアリールエテン化合物を結合させることで、高分子に分散させることなくトリフェニルアミンのアモルファス化によって固形化でき、よって固形化の為の高分子でフォトクロミック反応を低下させずに済み、高感度で高密度のフォトクロミック素材とすることができる。これを光記録媒体として使用するときは従来の光デバイスに比べ大略100倍程の高密度の記録媒体とすることができる。特にジヘテロアリールエテン化合物を3つもつ本発明のフォトクロミックアモルファス材料は確実且つ迅速にフォトクロミック反応を生起できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例の特定波長の光を照射して開環した状態の化学式を示す説明図である。

【図2】実施例の可視光照射で閉環した状態の化学式を示す説明図である。

【符号の説明】

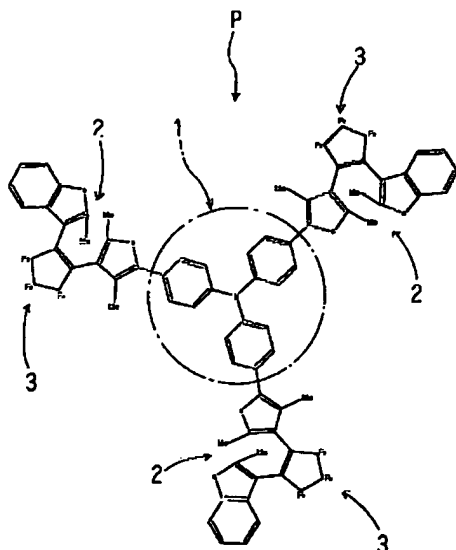
P フォトクロミックアモルファス材料

1 トリフェニルアミン

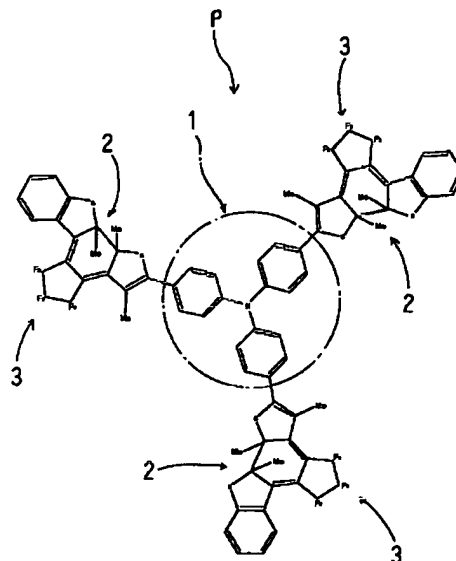
2 ジヘテロアリールエテン系化合物

3 ヘテロ5員環

【図1】



【図2】



!(7) 002-275458 (P2002-275458A)

フロントページの続き

(72)発明者 入江 正浩
福岡県福岡市早良区室見4丁目24番地25-
706号

Fターム(参考) 2H123 AA01 CA22
5D029 JA04 JC17 VA03